

(12) Publication of Unexamined Patent Application (A)

(51) Int. Cl.³: Classification Symbols: Internal Office Registration Nos.:
 C 07 D 213/79 7138-4C
 A 01 N 43/40 6347-4H
 C 07 D 213/80 7138-4C

(43) Disclosure Date: March 5, 1980

Number of Inventions: 3

Request for Examination: Filed

(Total of 7 pages)

(54) Title of the Invention: **Methyl N-Acylanthranilate Derivatives, Their Preparation, and Agricultural/Horticultural Fungicides Comprising Them As Active Ingredients**

(21) Application No. 54-109526

(22) Filing Date: April 19, 1977

(62) A division of Application No. 52-45269

(72) Inventor: Osamu Kirino

(72) Inventor: 15-10-104 Kusunoki-cho, Ashiya-shi
Shigeo Yamamoto

(72) Inventor: 2-1181-6 Koda, Ikeda-shi

(72) Inventor: Toshiro Kato

(71) Applicant: 2-1 Kuwata-cho, Ibaraki-shi

(71) Applicant: Sumitomo Chemical Co., Ltd.

(74) Agent: 5-15 Kitahama, Higashi-ku, Osaka-shi

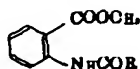
(74) Agent: Katsuya Kimura, Patent Attorney (and one other)

SPECIFICATION**1. Title of the Invention**

Methyl N-Acylanthranilate Derivatives, Their Preparation, and Agricultural/Horticultural Fungicides Comprising Them As Active Ingredients

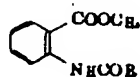
2. Claims

(1) Methyl N-acylanthranilate derivatives represented by the general formula



(where R is a pyridyl group).

(2) A method for producing methyl N-acylanthranilate derivatives represented by the general formula

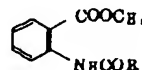


(where R is a pyridyl group), characterized by a reaction between methyl anthranilate and a carboxylic acid represented by the following general formula or a reactive derivative thereof:



(where R is the same as above).

(3) An agricultural/horticultural fungicide, characterized by comprising a methyl N-acylanthranilate derivative represented by the following general formula as an active ingredient:



(where R is a pyridyl group).

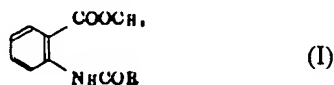
3. Detailed Description of the Invention

The present invention relates to novel methyl N-acylanthranilate derivatives, their method of production, and

agricultural/horticultural fungicides containing such compounds as active ingredients.

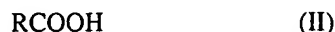
More specifically, the present invention relates to:

(1) methyl N-acylantranilate derivatives represented by the general formula



(where R is a pyridyl group);

(2) a method for producing methyl N-acylantranilate derivatives represented by General Formula I, characterized by a reaction between methyl anthranilate and a carboxylic acid represented by the following general formula or a reactive derivative thereof:



(where R is the same as above); and

(3) an agricultural/horticultural fungicide, characterized by comprising a methyl N-acylantranilate derivative represented by General Formula I as an active ingredient.

Numerous antibacterial organic synthetic compounds and antibiotics have been discovered in the past, and have been developed as agricultural/horticultural fungicides to protect crops against pathogens so as to ensure the stable supply of agricultural crops. Recently it has become possible to control virtually all diseases caused by infectious pathogens in the soil, bacteria, or viruses by spraying the appropriate fungicide.

In the last few years, however, what is referred to as the chemical resistance of some plant pathogens has come to be regarded as a serious problem. The use of chemical sprays often proves to be virtually ineffective in fields where such drug resistant strains have appeared, and there are increasing reports of more and more strains which are resistant to greater numbers of chemicals.

An appropriate way to prevent the emergence of such resistant strains is the alternating or mixed spraying of chemicals

having different mechanisms of antifungal action against pathogens.

It has thus become vital to develop agricultural fungicides which have a different mechanism of antifungal action than conventional fungicides, so as to bring about better blight and pest control.

In view of the foregoing, the inventors studied the blight and pest control effects of numerous organic synthetic compounds, as well as their antifungal properties against pathogens which had already become chemically resistant.

As a result, they found that methyl N-acylantranilate derivative compounds of the present invention represented by General Formula I above have excellent effect in controlling powdery mildew of horticultural and agricultural crops.

Diseases against which the compounds of the present invention are particularly successful include powdery mildew of fruits such as apples, pears, persimmons, and grapes; powdery mildew of vegetables such as cucumbers, tomatoes, eggplants, melons, squash, and peppers; and powdery mildew of cereals such as barley and wheat. The compounds of the present invention have also been shown to be effective against a variety of other diseases such as blast of rice plant, black spot of pear, alternaria leaf spot of apple, scab of apple, melanose of citrus, gray mold of grape, ripe rot of grape, brown rot of peach, and blight of potato.

Fungicides which can be used for practical purposes must have low toxicity in humans and livestock. The compounds of the present invention have extremely low toxicity in laboratory animals such as mice and rats, as well as low toxicity in fish.

In addition to the aforementioned exceptional qualities as agricultural/horticultural fungicides, the compounds of the present invention also have shown excellent effect in controlling powdery mildew of fruits, vegetables, and cereals, with extremely potent antifungal action on chemical-resistant strains as well. The use of the compounds of the present invention as fungicides should therefore be extremely useful for industrial purposes.

The present invention, which was perfected on the basis of the aforementioned novel findings, relates to (1) methyl

N-acylanthranilate derivatives represented by General Formula I; (2) a method for producing them; and (3) an agricultural/horticultural fungicide, characterized by comprising a methyl N-acylanthranilate derivative represented by General Formula I.

In invention (2), methyl anthranilate is dissolved in a suitable solvent such as tetrahydrofuran, dioxane, benzene, toluene, xylene, chlorobenzene, methylene chloride, or chloroform, and preferably benzene; a suitable amount of a carboxylic acid represented by General Formula II is added; a reaction is brought about by stirring the ingredients with the addition of a suitable dehydrating agent such as dicyclohexylcarbodiimide as the mixture is maintained at ambient temperature or is heated or cooled as needed; the precipitating N,N-dicyclohexylurea is eliminated; and the solvent is distilled off to give a methyl N-acylanthranilate derivative represented by General Formula I with high purity in high yields. Alternatively, methyl anthranilate is dissolved in a suitable solvent such as methyl alcohol, ethyl alcohol, tetrahydrofuran, dioxane, benzene, toluene, xylene, chlorobenzene, methyl isobutyl ketone, acetone, methylene chloride, or chloroform, and preferably benzene; an acid halide of a carboxylic acid represented by General Formula II is added while the ingredients are stirred as the mixture is maintained at ambient temperature or is heated or cooled as needed in the presence or absence of a suitable dehydrohalogenating agent such as triethylamine, pyridine, quinoline, N,N-dimethylaniline, N,N-diethylaniline, N-methylmorpholine, or sodium methylate, and preferably in the presence of triethylamine; and the mixture is stirred for a short while. Following the conclusion of the reaction, the hydrogen halide is filtered or washed off, and the solvent is distilled off to give a methyl N-acylanthranilate derivative represented by General Formula I with high purity in

high yields. The product can be further purified by recrystallization from benzene, hexane, methyl alcohol, ethyl alcohol, or the like.

The resulting compounds of the present invention can be used for practical purposes by themselves or in combination with a support to make them easier to use as fungicides. Commonly used formulations which can be used include powders, wettable powders, oils, emulsions, tablets, granules, fine granules, aerosols, and the like. Such preparations will generally include the active compound (including mixtures) in an amount of 0.1 to 95.0% by weight, and preferably 0.2 to 90.0% by weight, to be used in an amount of 10 to 1,000 g per 10 acres. Although a concentration of 0.001 to 1.0% is preferably used, the amounts and concentrations that are used will be variable depending on the type of agent, the period of use, the method, the location, the target disease, the target crop, or the like, and may therefore be adjusted outside the aforementioned range.

The invention can also be admixed with other fungicides, such as N-(3,5-dichlorophenyl)-1,2-dimethylcyclopropane-1,2-dicarboxyimide, S-N-butyl S'-para-tert-butylbenzylthiocarbonimidate, O,O-dimethyl O-2,6-dichloro-4-methylphenylphosphothioate, methyl N-benzimidazol-2-yl-N-(butylcarbonyl)carbamate, N-trichloromethylthio-4-cyclohexene-1,2-dicarboxyimide, cis-N-(1,1,2,2-tetracycloethylthio)-4-cyclohexene-1,2-dicarboxyimide, polyoxine, streptomycin, zinc ethylene bisdithiocarbamate, zinc dimethyl thiocarbamate, manganese ethylene bisdithiocarbamate, bis(dimethylthiocarbonyl)disulfide, tetrachloroisophthalonitrile, 8-hydroxyquinoline, dodecyl guanidine acetate, 5,6-dihydro-2-methyl-1,4-oxathiin-3-carboxanilide, N'-dichlorofluoromethylthio-N,N-dimethyl-N'-phenylsulfamide, 1-(4-chlorophenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanone, and 1,2-bis(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)benzene, none of which will be less effective

than when used alone. The invention can also be admixed with pesticides, such as O,O-dimethyl O-(4-nitro-meta-tolyl)phosphothioate, O-para-cyanophenyl O,O-dimethylphosphothioate, O-para-cyanophenyl O-ethylphenylphosphonothioate, O,O-dimethyl S-(N-methylcarbamoylmethyl)phosphodithioate, 2-methoxy-4H-1,3,2-benzodioxaphospholine-2-sulfide, O,O-dimethyl S-(1-ethoxycarbonyl-1-phenylmethyl)phosphodithioate, α -cyano-3-phenoxybenzyl 2-(4-chlorophenyl)-isovalerate, 3-phenoxybenzyl 2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorovinyl)cyclopropanecarboxylate, and 3-phenoxybenzyl chrysanthemate, none of which will be less effective than when used alone. Two or more types of pests can thus be simultaneously controlled, and synergistic effects can also be anticipated in such mixtures.

The present invention is illustrated in further detail in the following working examples and formulation examples, although the type and proportion of additives mixed with the compounds of the present invention are not limited to these alone but are capable of broad-ranging modification. The test examples are some representative tests, and it need hardly be mentioned that the compounds of the present invention can be used as agricultural/horticultural fungicides in a broad range of applications.

Working Example 1: Preparation Method A

Methyl N-picolinoylanthranilate

200 mL benzene, 15.1 g methyl anthranilate, and 12.3 g picolinic acid were introduced into a 300 mL four-neck flask,

and 20.6 g dicyclohexylcarbodiimide was added as the ingredients were stirred at ambient temperature. The mixture was continuously stirred for another 4 hours at ambient temperature, the precipitated N,N'-dicyclohexylurea was filtered off, the solvent was distilled off at reduced pressure, and the residue was recrystallized from ethyl alcohol, giving 20.2 g of the titled compound.

Melting point: 64 to 66°C

Elemental analysis	C (%)	H (%)	N (%)
calculated (in terms of $C_{14}H_{12}N_2O_2$)	65.62	4.72	10.98
found	65.51	4.74	10.79

Preparation Method B

Methyl N-nicotinoylanthranilate

200 mL benzene, 15.1 g methyl anthranilate, and 24 g triethylamine were introduced into a 300 mL four-neck flask, and 17.8 g nicotinoyl chloride hydrochloride was added as the ingredients were stirred at ambient temperature. The reaction mixture was then heated to reflux for 2 hours. The mixture was then cooled, the precipitated triethylamine hydrochloride was filtered off, the solvent was distilled off at reduced pressure, and the residue was recrystallized from ethyl alcohol, giving 21.9 g of the titled compound.

Melting point: 124 to 125°C

Elemental analysis	C (%)	H (%)	N (%)
calculated (in terms of $C_{14}H_{12}N_2O_2$)	65.62	4.72	10.98
found	65.35	4.71	11.12

Similarly obtained results are given in Table 1.

Table 1

Compound No.	Chemical structural formula	Melting point	Method
(1)		64 to 66°C	A
(2)		124 to 125°C	B
(3)		123 to 124.5°C	B

Working Example 2: Test on Control of Powdery Mildew of Cucumber

When cucumbers (variety: *sagami hanjiro*) cultivated in garden pots 9 cm in diameter had reached the first true leaf stage, the true leaves were nipped, and test chemicals in the form of emulsions were diluted with water and sprayed in a proportion of 10 mL per pot on the cotyledons. One day later, a spore solution of powdery mildew pathogen (*Sphaerotheca fuliginea*) was sprayed for inoculation, and outbreak was observed after another 14 days. The extent of outbreak was assessed in the following manner. Specifically, the percentage of leaf area covered by spots was determined and classified as 0, 1, 2, 3, 4, or 5 depending on the extent to which they were covered, the number of leaves corresponding to each outbreak number was determined, and the extent of outbreak was then calculated using the equation below.

Outbreak No.	State of outbreak
0	nothing on leaf surface
1	less than 10% of leaf surface affected
2	less than 30% of leaf surface affected
3	less than 60% of leaf surface affected
4	less than 95% of leaf surface affected
5	95% or more of leaf surface affected

$$\text{Extent of outbreak} = \frac{\sum (\text{outbreak number} \times \text{number of leaves})}{5 \times \text{number of tested leaves}} \times 100$$

Table 2 summarizes the results of the test, which show that the compounds of the invention were far more effective than the controls.

Table 2

Compound	Conc. of active ingredient (ppm)	Extent of outbreak (%)
(1)	50	6.0
(2)	50	0.0
(3)	50	2.0
Note (1)	50	100.0
Note (1)	50	100.0
Note (2)	50	100.0

Compound	Conc. of active ingredient (ppm)	Extent of outbreak (%)
Note (3)	50	100.0
Note (3)	50	100.0
Note (3)	50	6.0
Untreated	--	100.0

Note (1): Compound described in *Can. J. Chem.*, Vol. 46, p. 2589 (1968)

Note (2): Compound described in United Kingdom Patent No. 1,229,509

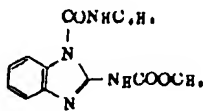
Note (3): Commercially available fungicide

Working Example 3: Test on Control of Chemical-Resistant Strain

Pathogen (*Sphaerotheca fuliginea*) exhibiting chemical resistance to methyl N-benzimidazol-2-yl-N-(butylcarbamoyl)carbamate was used to test the effects in controlling powdery mildew of cucumber in the same manner as in Working Example 2. The method for assessing outbreak and the method for calculating the extent of outbreak were the same as in Working Example 1 [sic].

The results are given in Table 3. A comparison of these results with those in Working Example 2 shows that the methyl N-benzimidazol-2-yl-N-(butylcarbamoyl)carbamate used as a control was effective against the wild type strain (strain sensitive to chemicals) but virtually ineffective against the chemical-resistant strain. The compounds of the present invention, on the other hand, were equally effective against both the wild and chemical-resistant strains.

Table 3

Compound	Conc. of active ingredient (ppm)	Extent of outbreak (%)
(1)	50	2.0
(2)	50	0.0
(3)	50	0.0
Note (1) 	50	94.5
Untreated	--	100.0

Note (1) Commercially available fungicide:

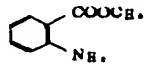
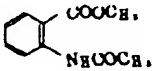
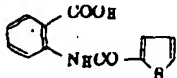
methyl N-benzimidazol-2-yl-N-(butylcarbamoyl)carbamate

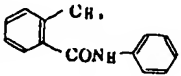
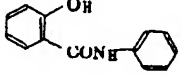
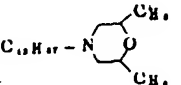
Working Example 4: Test on Control of Powdery Mildew of Barley

When barley (variety: *akashinriki*) which had been cultivated in garden pots 9 cm in diameter reached the first true leaf stage, test chemicals in the form of emulsions were diluted with water and sprayed in a proportion of 10 mL per pot on the surface of the leaves. After the spray had dried, the leaves were inoculated with powdery mildew pathogen (*Erysiphe graminis*), the plants were cultivated for 10 days under fluorescent lighting at 18°C, and outbreak was then observed. The method for assessing outbreak and the method for calculating the extent of outbreak were the same as in Working Example 2.

The results are given in Table 4, which shows that the compounds of the present invention resulted in far better control than did the comparative controls.

Table 4

Compound	Conc. of active ingredient (ppm)	Extent of outbreak (%)
(1)	50 10	2.0 25.0
(2)	50 10	0.0 6.0
(3)	50 10	0.0 6.0
Note (1) 	50	100.0
Note (1) 	50	100.0
Note (2) 	50	100.0

Compound	Conc. of active ingredient (ppm)	Extent of outbreak (%)
Note (3) 	50	100.0
Note (3) 	50	100.0
Note (3) 	50 10	0.0 35.0
Untreated	--	100.0

Note (1): Compound described in *Can. J. Chem.*, Vol. 46, p. 2589 (1968)

Note (2): Compound described in United Kingdom Patent No. 1,229,509

Note (3): Commercially available fungicide

Formulation Example 1: Emulsion

10 parts compound of the present invention, 50 parts xylene, 30 parts dimethyl sulfoxide, and 10 parts emulsifier (polyoxyethylene phenyl phenol ether) were mixed to produce an emulsion with a 10% concentration of the active ingredient.

Formulation Example 2: Wettable Powder

50 parts compound of the present invention, 5 parts wetting agent (calcium alkylbenzenesulfonate), and 45 parts diatomaceous earth were thoroughly milled and mixed to produce a wettable powder with a 50% content of the active ingredient.

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—31099

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和55年(1980)3月5日

C 07 D 213/79

7138—4C

A 01 N 43/40

6347—4H

発明の数 3

C 07 D 213/80

7138—4C

審査請求 有

(全 7 頁)

⑮ メチル N-アシルアントラニレート誘導体、
その製造法およびこれらを有効成分として含
有する農園芸用殺菌剤

芦屋市楠町15番10—104

⑯ 発 明 者 山本茂男

池田市神田 2 丁目1181—6

⑰ 発 明 者 加藤寿郎

茨木市桑田町 2 番 1 号

⑱ 出 願 人 住友化学工業株式会社

大阪市東区北浜 5 丁目15番地

⑲ 特 願 昭54—109526

⑳ 出 願 昭52(1977)4月19日

㉑ 特 願 昭52—45269の分割

㉒ 発 明 者 桐野修

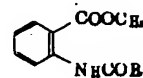
㉓ 代 理 人 弁理士 木村勝哉 外 1 名

明 細 書

1. 発明の名称

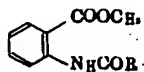
メチル N-アシルアントラニレート誘導体、
その製造法およびこれらを有効成分として含有
する農園芸用殺菌剤

ることを特徴とする一般式



2. 特許請求の範囲

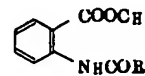
(1) 一般式



[式中、Bは前述と同じ意味を有する。]

で示されるメチル N-アシルアントラニレ
ート誘導体の製造法。

(8) 一般式



[式中、Bはピリジル基を表わす。]

で示されるメチル N-アシルアントラニレ
ート誘導体。

(2) 一般式



[式中、Bはピリジル基を表わす。]

で示されるメチル N-アシルアントラニレ
ート誘導体を有効成分として含有することを
特徴とする農園芸用殺菌剤。

8. 発明の詳細な説明

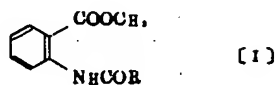
[式中、Bはピリジル基を表わす。]
で示されるカルボン酸あるいはその反応性誘
導体とメチルアントラニレートとを反応させ

本発明は新規なメチル N-アシルアントラ
ニレート誘導体、該製造法および該化合物を有

効成分として含有する農薬用殺菌剤に関するものである。

さらに詳しくは本発明は、

(1) 一般式〔I〕



〔式中、Bはポリシル基を表わす。〕

で示されるメチル N-アシルアントラニレート誘導体。

(2) 一般式〔II〕



〔式中、Bは前述と同じ意味を有する。〕

で示されるカルボン酸あるいはその反応性誘導体とメチルアントラニレートとを反応させることを特徴とする一般式〔I〕で示されるメチル N-アシルアントラニレート誘導体の製造法および

(8) 一般式〔I〕で示されるメチル N-アシルアントラニレート誘導体を有効成分として含有することを特徴とする農薬用殺菌剤である。

従来から抗菌性を有する数多くの有機合成化合物および抗生物質が発見され、農薬用殺菌剤として開発されて農作物を病原菌から守り、農産物の安定供給に多大の貢献をしてきた。近年では土壌伝染性病害、細菌もしくはウイルスによる病害を除いたほとんどの病害が適当な殺菌剤を散布することによって防除可能となっている。

しかしながらここ数年来、植物病原菌のいわゆる薬剤耐性が実際上の問題として重要視されるようになった。薬剤耐性菌の出現した圃場で薬剤散布を行なってもほとんど防除効果の認められないことがしばしば経験され、また数多くの薬剤についてそれぞれの薬剤に対する耐性菌の出現が数多く報告されるようになった。

このような耐性菌の出現を阻止するための適

当な方法は、病原菌に対して抗菌作用機作の異なる薬剤の交互または混合散布である。

したがって、従来の殺菌剤とは抗菌作用機作の点で異なり、しかもすぐれた病害防除効果を有する農薬用殺菌剤の開発が必要となっている。

本発明者らは上記の観点に立って、多種にわたる有機合成化合物について、病害防除効果を調べ、なおかつすでに薬剤耐性となった病原菌に対する抗菌性を検討した。

その結果、前記一般式〔I〕で表わされる本発明化合物メチル N-アシルアントラニレート誘導体が農作物のうどんこ病にすぐれた防除効果を示し、なおかつ薬剤耐性菌に対しても野生菌（薬剤感受性菌）に対しても同様の抗菌力を有することが判明した。

本発明化合物が実際上すぐれた防除効果を発揮する防除対象病害としては、リンゴ、ナシ、カキ、ブドウなどの果樹類のうどんこ病、キュウリ、トマト、ナス、メロン、カボチャ、ピーマンなどの野菜類のうどんこ病、大麦、小麦な

どの穀類のうどんこ病があげられる。さらに、本発明化合物はイネいもち病、ナシ黒斑病、リンゴ斑点落葉病、リンゴ黒星病、ミカン黒点病、ブドウ灰色かび病、ブドウ晩腐病、モモ灰星病、ジャガイモ疫病等々の病害に対しても防除効果を示すことが明らかとなっている。

一方、実際使用しうる殺菌剤は人畜に対して低毒性でなければならない。本発明化合物はマウス、ラットなど実験動物に対する毒性はきわめて弱く、魚類に対しても低毒性である。

本発明化合物は以上のように、農薬用殺菌剤として幾多のすぐれた性質を兼ね備え、果樹類、野菜類、穀類のうどんこ病にすぐれた防除効果を示し、薬剤耐性菌にも強い抗菌性を有する故に、本発明化合物の殺菌剤としての利用は農業上きわめて有益である。

本発明は前述の新知見に基づいて完成されたもので、(1)は、一般式〔I〕で示されるメチル N-アシルアントラニレート誘導体そのもの、(2)はその製造法に関するものであり、(8)は一般

式〔I〕で示されるメチル N-アシルアントラニレート誘導体を有効成分として含有することとを特徴とする農薬殺菌剤である。

本発明(2)においては一般に、メチルアントラニレートを適当な溶媒、たとえばテトラヒドロフラン、ジオキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロルベンゼン、塩化メチレン、クロホルム等、好ましくはベンゼンに溶解し、当量の一般式〔II〕で示されるカルボン酸を加え、室温あるいは必要に応じては加熱あるいは冷却しながら適当な脱水剤たとえばジシクロヘキシルカルボジイミドを加えて攪拌下反応させ、析出するN,N-ジシクロヘキシル尿素を除去した後、溶媒を留去すれば一般式〔I〕で示されるメチル N-アシルアントラニレート誘導体が純度よくしかも高収率で得られる。あるいはまたメチルアントラニレートを適当な溶媒たとえばメチルアルコール、エチルアルコール、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロルベンゼン、メチルイソ

ブチルケトン、アセトン、塩化メチレン、クロホルム等、好ましくはベンゼンに溶解し、適当な脱ハロゲン化水素剤、たとえばトリエチルアミン、ピリジン、キノリン、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジエチルアニリン、N-メチルモルホリン、ナトリウムメチラート等の存在下あるいは非存在下、好ましくはトリエチルアミンの存在下に一般式〔II〕で示されるカルボン酸の酸ハロゲン化物を、室温あるいは必要に応じては加熱あるいは冷却しながら、攪拌下に加え、暫時攪拌を続ける。反応終了後、ハロゲン化水素塩をろ過あるいは水洗して除去し、溶媒を留去すれば一般式〔I〕で示されるメチル N-アシルアントラニレート誘導体が純度よくしかも高収率で得られる。本製品はベンゼン、ヘキサン、メチルアルコール、エチルアルコール等で再結晶することによりさらに純化することが可能である。

このようにして得られた本発明化合物を実際に施用する際には、他成分を加えずに純粋な形で使用できし、また殺菌剤として使いやすくするため担体と混合して施用することができ、通常使用される形態、たとえば粉剤、水和剤、油剤、乳剤、錠剤、粒剤、微粒剤、エアゾールなどのいずれとしても使用することができる。前記製剤中には一般に活性化合物(混合成分を含めて)を重量にして0.1~95.0%、好ましくは0.2~90.0%を含み、通常1.0g当たり1.0g~1,000gの施用量が適当である。さらにその使用濃度は0.001%~1.0%の範囲が望ましいが、これらの使用量、濃度等は剤型、施用時期、方法、場所、対象病害、対象作物等によっても異なるため前記範囲に拘わることなく増減することは何ら差し支えない。

さらに他の殺菌剤と混合して使用することができ、たとえばN-(8,5-ジクロロフェニル)-1,2-ジメチルシクロプロパン-1,2-ジカルボキシイミド、8-ノルマル-ブチ

ル8'-パラ-ターシャリーブチルベンジルジチオカーボンイミデート、O,O-ジメチル O-2,6-ジクロロ-4-メチルフェニルホスホロチオエート、メチル N-ベンズイミダゾール-2-イル-N-(ブチルカルバモイル)カーバメート、N-トリクロロメチルチオ-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボキシイミド、ジス-N-(1,1,2,2-テトラクロロエチルチオ)-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボキシイミド、ポリオキシシン、ストレプトマイシン、ジグエチレンビスジチオカーバメート、ジメチルチオカーバメート、マンガニスエチレンビスジチオカーバメート、ビス(ジメチルチオカルバモイル)ジサルファイド、テトラクロロイソフタロニトリル、8-ヒドロキシキノリン、ドデシルグアニジンアセテート、5,6-ジヒドロ-2-メチル-1,4-オキサチン-8-カルボキサニリド、N'-ジクロロフルオロメチルチオ-N,N-ジメチル-N'-フェニルスルファミド、1-(4-

クロロフェノキシ)マ8、8-ジメチル-1-(1,2,4-トリアゾール-1-イル)-2-ブタノン、1,2-ビス(3-メトキシカルボニル-2-チオウレイド)ベンゼンなどと混合して使用でき、いずれも各単剤の防除効果を減ずることではない。また殺虫剤と混合して使用することもできる。たとえば、O,O-ジメチル O-(4-ニトロメタートリル)ホスホロチオエート、O-パラシアノフェニル O,O-ジメチルホスホロチオエート、O-パラシアノフェニル O-エチルフェニルホスホノチオエート、O,O-ジメチル 8-(N-メチルカルバモイルメチル)ホスホロジチオエート、2-メトキシ-4H-1,3,2-ベンゾジオキサホスホリン-2-スルフィド、O,O-ジメチル 8-(1-エトキシカルボニル-1-フェニルメチル)ホスホロジチオエート、α-シアノ-8-フェノキシベンジル 2-(4-クロロフェニル)-イソバレレート、8-フェノキシベンジル 2,2-ジメチル-8-

(2,2-ジクロロビニル)シクロプロパンカルボキシレート、3-フェノキシベンジル クリサンセメートなどと混合して使用することができ、いずれも各単剤の防除効果を減ずることではない。したがって、2種類以上の病害虫の同時防除が可能であり、さらに混合による相乗効果も期待されるものである。

以下に実施例および配合例をあげて、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明化合物に対する添加物の種類および混合割合はこれらのみに限定されることなく広い範囲で変更可能であり、また実施例は代表的な試験の一部であり、本発明化合物が農園芸用殺菌剤として幅広い適用場面をもっていることは言うまでもない。

実施例1 製造法A)

メチル N-ピコリノイルアントラニレート

800ml 4口フラスコに、ベンゼン200ml、メチルアントラニレート15.1gおよびピコリン酸12.8gを仕込み、室温で攪拌下20.6gのジシクロヘキシルカルボジイミドを加えた。4時間室温で攪拌を続けた後、析出したN,N'-ジシクロヘキシル尿素をろ過して除き、減圧下ろ液を留去し、残渣をエチルアルコールより再結晶して目的とする標題化合物20.2gを得た。

融点 64~66℃

元素分析値	C(%)	H(%)	N(%)
計算値(C ₁₈ H ₂₁ N ₃ O ₂ として)	65.62	4.72	10.98
実測値	65.61	4.74	10.79

製造法B)

メチル N-ニコチノイルアントラニレート

800ml 4口フラスコにベンゼン200ml

メチルアントラニレート15.1gおよびトリエチルアミン2.4gを仕込み、室温で攪拌下17.8gのニコチノイルクロリド塩酸塩を加えた。後、反応液を2時間加熱還流した。冷後、析出したトリエチルアミン塩酸塩をろ過して除き、減圧下ろ液を留去し、残渣をエチルアルコールより再結晶して目的とする標題化合物21.9gを得た。

融点 124~125℃

元素分析値

	C(%)	H(%)	N(%)
計算値	65.62	4.72	10.98
(C ₁₈ H ₁₇ N ₃ O ₂ として)			
実測値	65.85	4.71	11.12

製造法(A、B)の表示は表1と同じ。

同様に7 得られた結果を 第1表に示す。

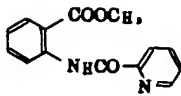
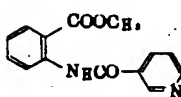
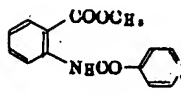
実施例2 キュウリうどんこ病防除効果試験

径9cmの植木鉢に栽培したキュウリ(品種:相模半白)が第1本葉を展開し始めた時に本葉を摘心し、子葉に乳剤形態の供試薬剤を水で希釈して1鉢あたり10mlの割合で散布した。1日後うどんこ病菌(*Sphaerotheca fuliginea*)の孢子液を噴霧接種し、さらに14日後、発病状態を観察した。発病度は下記の方法によって算出した。すなわち調査葉の病斑面積歩合を求めて、その程度に応じて0, 1, 2, 3, 4, 5の指数に分類し、各発病指数に対応する葉数を調査し、次式により発病度を計算した。

発病指数	発病状態
0	葉面上に菌叢を認めない
1	" 10%未満の菌叢を認める
2	" 30% "
3	" 60% "
4	" 95% "
5	" 95%以上の菌叢を認める

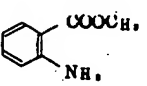
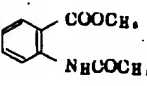
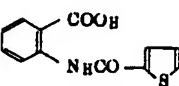
$$\text{発病度} = \frac{\sum (\text{発病指数} \times \text{葉数})}{5 \times \text{調査葉数}} \times 100$$

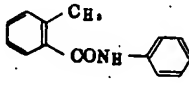
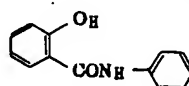
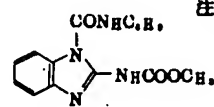
化合物番号 化学 造式 融 点 製造法

(1)		64~66°C	A
(2)		124~126°C	B
(8)		122~124.5°C	B

本試験の成績を第2表に示すが、本成績からも明らかな様に本発明化合物は比較対照化合物にくらべすぐれた防除効果を示した。

第 2 表

化 合 物	有効成分濃度 (ppm)	発病度 %
(1)	50	6.0
(2)	"	0.0
(8)	"	2.0
 注(1)	"	100.0
 注(1)	"	100.0
 注(2)	"	100.0

化 合 物	有効成分濃度 (ppm)	発病度 %
 注(8)	50	100.0
 注(8)	"	100.0
 注(8)	"	6.0
無 処 理	-	100.0

注(1) Can. J. Chem., 46巻2589頁、1968年記載化合物

注(2) 英国特許第1,229,609号明細 記載化合物

注(8) 市販殺菌剤

実施例 3 薬剤耐性菌に対する防除効果試験

メチル N-ベンズイミダゾール-2-イル-N-(ブチルカルバモイル)カーバメートに薬剤耐性を示すキュウリうどんこ病菌 (*Sphaerotheca fuliginea*) を用いて、実施例 2 と同様の方法で、キュウリうどんこ病防除効果試験を行った。なお発病の調査方法および発病度の算出方法も実施例 1 と同様である。

本試験の成績を第 8 表に示す。本成績および実施例 2 の成績とをくらべて明らかなように、比較対照化合物メチル N-ベンズイミダゾール-2-イル-N-(ブチルカルバモイル)カーバメートは野生菌(薬剤感受性菌)に対しては防除効果を発揮するが、薬剤耐性菌に対してはほとんど防除効果を示さない。一方本発明化合物は薬剤耐性菌に対しても感受性菌に対してと同様高い防除効果を示した。

化 合 物	有効成分濃度 (ppm)	発病度 %
(1)	50	2.0
(2)	"	0.0
(3)	"	0.0
<div style="text-align: center;"> <chem>CCOC(=O)Nc1nc2c(c1)ccccc2N(C)C(=O)O</chem> 注(1) </div>	"	94.5
無 処 理	-	100.0

注(1) 市販殺菌剤：メチル N-ベンズイミダゾール-2-イル-N-(ブチルカルバモイル)カーバメート

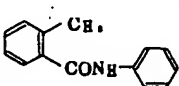
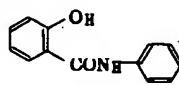
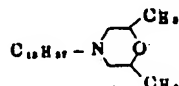
実施例 4 大麦うどんこ病防除効果試験

大麦(品種：赤神力)を径 9 cm の植木鉢に栽培し第 1 本葉が展開した時、乳剤形態の供試薬剤を水で希釈し 1 鉢あたり 10 ml の割合で葉面に噴霧散布した。葉液風乾後うどんこ病菌 (*Erysiphe graminis*) を接種し、18℃蛍光灯照明下で 10 日間栽培したのち、発病状態を観察した。発病の調査方法および発病度の算出方法は実施例 2 と同様である。

本試験の成績を第 4 表に示すが本成績からも明らかな様に本発明化合物は比較対照化合物にくらべすぐれた防除効果を示した。

第 4 表

化 合 物	有効成分濃度 (ppm)	発病度 %
(1)	50	2.0
	10	25.0
(2)	50	0.0
	10	6.0
(3)	50	0.0
	10	6.0
<div style="text-align: center;"> <chem>CCOC(=O)C1CCCCC1N</chem> 注(1) </div>	50	100.0
<div style="text-align: center;"> <chem>CCOC(=O)c1ccccc1NC(=O)CC</chem> 注(1) </div>	50	100.0
<div style="text-align: center;"> <chem>OC(=O)c1ccccc1NC(=O)C2=CC=CC=C2</chem> 注(2) </div>	50	100.0

化 合 物	有効成分濃度 (ppm)	発病度 (%)
注(8) 	50	100.0
注(8) 	50	100.0
注(8) 	50 10	0.0 85.0
無 処 理	-	100.0

注(1) Can. J. Chem., 46巻2589頁、1968年記載化合物

注(2) 英国特許第1,229,509号明細書記載化合物

注(8) 市販殺菌剤

配合例1 乳剤 (2)

本発明化合物10部、キシレン50部、ジメチルスルホキシド80部および乳化剤（ポリオキシエチレンフェニルフェノールエーテル）10部とを混和すれば、主剤濃度10%の乳剤を得る。

配合例2 水和剤 (3)

本発明化合物50部、湿展剤（アルキルベンゼンスルホン酸カルシウム塩）5部および珪藻土45部をよく粉砕混合すれば主剤含有量50%の水和剤を得る。